

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 794 993**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **99 07740**

⑤1 Int Cl⁷ : B 01 D 53/04, B 01 D 53/047, 53/26, B 01 J 8/02, 20/02, 20/18, 20/28, C 01 B 3/56, 13/02, 21/04

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 18.06.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.12.00 Bulletin 00/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉ-
DES GEORGES CLAUDE — FR.

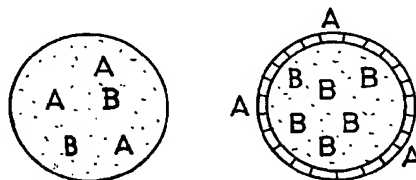
⑦2 Inventeur(s) : MONEREAU CHRISTIAN, MOREAU
SERGE et SUN LIAN MING.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 **UTILISATION D'UN ADSORBANT PARTICULAIRE NON HOMOGÈNE DANS UN PROCÉDE DE SÉPARATION DE GAZ.**

⑤7 Procédé de séparation d'un mélange gazeux contenant au moins un composé préférentiellement adsorbable et au moins un composé moins préférentiellement adsorbable, dans lequel on adsorbe ledit composé préférentiellement adsorbable sur des particules d'adsorbant, caractérisé en ce qu'au moins une particule d'adsorbant a une composition non-homogène dans tout son volume.



FR 2 794 993 - A1



10 La présente invention concerne un adsorbant hétérogène, son procédé de fabrication et son utilisation dans un procédé d'adsorption de type PSA.

Les procédés d'adsorption sont largement utilisés pour la purification ou la séparation des fluides. On
15 peut citer, par exemples, la production d'oxygène ou d'azote, le séchage d'air atmosphérique, l'épuration d'hydrogène, la séparation d'hydrocarbures, l'arrêt d'impuretés diverses telles que les solvants, les vapeurs de mercure, le gaz carbonique...

20 Parmi ces procédés, certains sont à charge perdue, c'est-à-dire qu'après saturation de l'adsorbant par la ou les impuretés à retirer, celui-ci est remplacé par une charge nouvelle.

Dans la majorité des cas cependant, l'adsorbant est
25 régénérable, souvent in situ, cette régénération se faisant par effet de pression (P.S.A ou Pressure Swing Adsorption), de température (T.S.A ou Temperature Swing Adsorption) ou par un mixte des deux effets (P.T.S.A ou Pressure and Temperature Swing Adsorption), généralement
30 accompagné par un balayage avec un fluide qui favorise le transfert de chaleur et/ou de matière, en général un gaz.

L'effet favorable de l'adsorbant hétérogène selon l'invention va être illustré sur un procédé de type PSA,

mais son intérêt et son mode de réalisation ne se limitent pas à ce seul cas, comme le montreront les divers autres exemples d'application cités par la suite de la description.

5 De manière générale, l'augmentation de la productivité de telles unités PSA est un facteur essentiel dans la réduction de leur coût car elle a un effet direct sur le volume d'adsorbant à mettre en jeu.

10 Dans ce but, une manière connue de procéder consiste à diminuer le temps de cycle afin de produire plus de gaz avec un volume donné d'adsorbant.

Pour ce faire, il est indispensable d'utiliser un adsorbant possédant une cinétique d'adsorption suffisamment rapide.

15 On retiendra en première approximation que si l'on améliore la cinétique par un facteur 2, toutes choses égales par ailleurs, on peut accélérer le cycle d'un tel PSA d'un facteur 2 et ainsi réduire de 50% le volume d'adsorbant pour traiter ou produire la même quantité de
20 gaz que précédemment.

Comme la cinétique est généralement contrôlée par la diffusion des constituants dans le réseau poreux de l'adsorbant, un moyen connu d'accélérer les cinétiques de transfert de masse pour la majorité des procédés de ce
25 type consiste à diminuer le rayon hydraulique de l'adsorbant, par exemple jusqu'à des tailles de billes inférieures à 1,5 mm.

Cependant, l'utilisation de particules de petites dimensions engendre, par contre-coup, une diminution de
30 la perméabilité du système.

De ce fait, quand l'adsorption et/ou la régénération s'effectue à basse pression, l'accroissement de la perte de charge qui en résulte conduit à une augmentation

significative de la consommation énergétique ou, à l'inverse, à une baisse de performances qui peut contre-balancer le gain en investissement.

En outre, les particules de faible diamètre sont plus facilement mises en mouvement par les fluides en circulation et pour éviter les phénomènes d'attrition, leur utilisation nécessite soit des géométries d'adsorbeur, soit des systèmes de maintien complexes et par-là coûteux.

Un exemple d'une telle démarche vers des systèmes complexes est donné par la conception des adsorbants radiaux pour la séparation des gaz de l'air, tels que décrits dans le document US-A-5,232,479 ou EP-A-820798.

Pour tenter de pallier ces inconvénients, de nouvelles mises en forme d'adsorbant sont en cours de développement combinant faible épaisseur de matériau actif et section libre suffisante de passage pour les fluides.

On peut citer comme exemples de telles nouvelles formes, les adsorbants monolithiques perforés comme schématisés sur la figure 1 ou, par ailleurs, les dépôts ou imprégnations de matières actives sur des structures poreuses solides constituant des canaux semi-circulaires, triangulaires, sinusoïdaux ou analogues, tel que décrit notamment dans le document US-A-5,733,451.

Néanmoins, jusqu'à présent, ces nouveaux produits sont limités à quelques applications bien particulières car ils conduisent à des investissements supérieurs à ceux correspondants aux simples lits de particules adsorbantes classiques.

De là, le problème qui se pose est de pouvoir disposer de particules d'adsorbants à cinétique élevée améliorée, facilement utilisables dans des procédés de

séparation de fluides, en particulier de mélanges gazeux, et produites à un coût acceptable au plan industriel.

La présente invention concerne alors un procédé de séparation d'un mélange gazeux contenant au moins un composé préférentiellement adsorbable et au moins un composé moins préférentiellement adsorbable, dans lequel on adsorbe ledit composé préférentiellement adsorbable sur des particules d'adsorbant, caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules d'adsorbant a une composition non-homogène dans tout son volume.

Selon un autre aspect, l'invention concerne aussi un procédé de séparation d'un mélange gazeux contenant au moins un composé préférentiellement adsorbable et au moins un composé moins préférentiellement adsorbable, dans lequel on adsorbe ledit composé préférentiellement adsorbable sur des particules d'adsorbant hétérogène, au moins une partie desdites particules d'adsorbant hétérogènes étant constituée d'un noyau central formé d'au moins un premier matériau et d'au moins une couche périphérique adsorbante enrobant au moins une partie dudit noyau central, ladite couche périphérique adsorbante étant de composition différente de celle dudit premier matériau.

De façon générale, dans le cadre de la présente invention, par composition, on entend les caractéristiques qui définissent les propriétés de l'adsorption aussi bien du point de vue de l'équilibre que de la cinétique.

L'équilibre est dépendant de la composition chimique de chacune des phases constituant l'adsorbant, de leur structure cristalline et de leur proportion, ainsi que de leur degré de mélange.

La cinétique est dépendante de la manière dont les molécules vont diffuser jusqu'aux sites d'adsorption ; elle est contrôlée par la géométrie des réseaux poreux qu'il faut traverser depuis la phase gazeuse jusqu'aux sites d'adsorption. La géométrie d'un réseau poreux est définie en première approche par la porosité et la tortuosité.

De préférence, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- au moins une partie des particules d'adsorbant, de préférence toutes les particules d'adsorbant, comprend une partie centrale ou interne et une partie périphérique ou externe, la composition de ladite partie centrale ou interne étant différente de la composition de ladite partie périphérique ou externe ;

- la variation de composition entre ladite partie interne ou centrale et ladite partie externe ou périphérique est continue ;

- la variation de composition entre ladite partie interne ou centrale et ladite partie externe ou périphérique est discontinue ;

- la taille du noyau central ou de la partie centrale ou interne représente de 5 à 95% de la taille de la particule hétérogène, de préférence 10 à 95% ;

- les particules ont une forme générale sphérique, ovoïdale ou ellipsoïdale ;

- le noyau central ou la partie centrale ou interne des particules est constitué d'un matériau inerte non adsorbant ;

- le noyau central ou la partie centrale ou interne des particules est poreux ou non-poreux ;

- le noyau central ou la partie centrale ou interne est constitué d'un ou plusieurs métaux, ou d'une ou plusieurs céramiques ;

5 - le noyau central ou la partie centrale et la couche périphérique ou la partie externe ou périphérique contiennent au moins un liant, la proportion dudit liant dans le noyau central étant différent de la proportion de liant dans la couche périphérique ;

10 - le noyau central ou la partie centrale est constitué d'un matériau adsorbant, de préférence présentant une cinétique d'adsorption supérieure à celle de la couche périphérique ou la partie externe ou périphérique adsorbante ;

15 - la couche périphérique ou la partie externe ou périphérique adsorbante contient au moins une zéolite, de préférence la zéolite est échangée par des cations métalliques choisis parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux, de transition divalents et lanthanides trivalents ;

20 - les particules ont une taille comprise entre 0,5 mm et 5 mm, de préférence entre 0,8 à 3 mm ;

- le mélange gazeux est de l'air, le composé moins préférentiellement adsorbable est de l'oxygène et le composé préférentiellement adsorbable est l'azote ;

25 - le mélange gazeux est un gaz de synthèse, le composé moins préférentiellement adsorbable est au moins l'hydrogène et/ou le monoxyde de carbone et le composé préférentiellement adsorbable est au moins la vapeur d'eau et/ou le dioxyde de carbone ;

30 - le mélange gazeux est de l'air, le composé préférentiellement adsorbable est au moins un composé choisi parmi le CO₂, la vapeur d'eau, les hydrocarbures, les oxydes de soufre et les oxydes d'azote.

- le mélange gazeux est un flux d'hydrocarbures, notamment des oléfines, le composé préférentiellement adsorbable est au moins un composé choisi parmi le CO₂, la vapeur d'eau ;

- 5 - choisi parmi les procédés TSA, PSA, PTSA ou VSA ;
 - choisi parmi les procédés d'épuration par adsorption non regenerable in situ.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de particules d'adsorbants hétérogènes, dans lequel on
10 enrobe des noyaux centraux avec une composition de nature différente de celle desdits noyaux centraux.

De préférence, le noyau est formé au moins un matériau choisi parmi les céramiques, les métaux, silices, les argiles et les alumines et/ou en ce que la
15 composition formant la couche d'enrobage périphérique contient au moins une zéolite.

Selon le cas, la dimension du noyau central est au moins 5% de la dimension de la particule, de préférence au moins 30%.

20 Selon un premier mode de réalisation, la présente invention consiste à déposer un matériau actif non plus sur des structures solides organisées plus ou moins complexes, mais à former des particules adsorbantes en enrobant un coeur possédant des caractéristiques
25 différentes de celles du matériau actif périphérique.

Un exemple d'une telle fabrication va être donné ci-après à titre illustratif mais non limitatif.

La majorité des adsorbants utilisés dans les unités PSA sont classiquement synthétisés sous la forme de
30 poudre de cristaux de dimensions microniques.

Pour être utilisé industriellement, une étape de mise en forme par extrusion ou formation de billes est requise.

Un exemple de fabrication consiste à préparer un mélange interne de zéolite et de liant pulvérulent dans lequel sont ajoutés de l'eau et si nécessaire des agents porogènes ou fluidifiants.

5 A partir de ce mélange, des billes de dimensions variées peuvent être obtenues par l'intermédiaire de plateaux tournants.

10 Dans un procédé selon l'invention, on se propose d'effectuer le dépôt progressif de matériau actif sur un coeur de nature différente.

On obtient ainsi des billes hétérogènes constituées d'une partie centrale de dimension non négligeable devant le diamètre de la particule, par exemple en volume de 5 à 95%.

15 Dans une première réalisation, la partie centrale peut être inerte vis-à-vis des composés adsorbables du fluide.

20 Par la suite, on appelle d_i le diamètre du coeur inerte et d_e le diamètre extérieur de la particule (voir figure 2.a).

Cette particule hétérogène peut être comparée à la bille homogène d'adsorbant de même diamètre extérieur (voir figure 2.b), en particulier en ce qui concerne la cinétique.

25 Il est connu que la cinétique d'adsorption d'un gaz dans une particule d'adsorbant est souvent contrôlée par le transport de ce gaz dans les réseaux poreux et que cette cinétique peut être raisonnablement bien représentée par un modèle du type Linear Driving Force, 30 comme expliqué dans le document EP-A-785020.

De manière générale, le coefficient de cinétique global h_g est donné pour des particules de forme variée par la relation (1) suivante :

$$hg = (z + 1) \cdot (z + 3) \cdot Deff / R^2 \quad (1)$$

où :

- R est la dimension caractéristique de la particule,
- 5 - Deff est le coefficient de diffusion effectif,
- z = 0 pour un plan,
- z = 1 pour un cylindre, et
- z = 2 pour une sphère.

On peut, en particulier, se référer à la thèse de
 10 L.M. SUN "Contribution à l'étude de la cinétique d'adsorption des gaz", 1988, UNIVERSITE PARIS VI, FRANCE.

Dans le cas retenu (pour exemple) d'une particule sphérique on retrouve la relation (2) classique

$$hg = 15 \cdot Deff / R^2 \quad (2)$$

15 On peut se référer à "Principles of adsorption and adsorption processes" de D.M. RUTHVEN, 1984, paragraphe 8.5, pour confirmer la validité d'une telle relation.

Cela signifie que pour améliorer d'un facteur 2 la cinétique d'une telle bille, il faut réduire son diamètre
 20 d'un facteur 1.41.

A vitesse de circulation constante du gaz, la perte de charge linéaire augmente d'un facteur 2 pour le terme laminaire et d'un facteur 1.41 pour le terme turbulent.

Un calcul de type intégral dans le cas de la bille
 25 hétérogène définie ci-dessus permet de déterminer l'augmentation de la cinétique globale (Hg/hg) en fonction du ratio (a) du diamètre de la partie centrale inerte sur le diamètre externe de la particule, à savoir :

$$a = d_i / d_e \quad (3)$$

30 Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau

a	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
Hg/hg	1.10	1.25	1.51	2.03	3.14	6.22

On notera en particulier que pour un ratio $a = 0.6$, la cinétique d'adsorption est deux fois plus rapide que dans le cas d'une particule d'adsorbant homogène.

- 5 La diminution de matière active n'est que de 0.6^3 , c'est-à-dire moins de 22% par rapport à la particule homogène.

A diamètre d_p inchangé, ce type de particules hétérogènes de cinétique nettement améliorée permet donc
10 une accélération des cycles P.S.A. et une réduction sensible des volumes d'adsorbant.

Plus généralement la valeur de Hg/hg donne une indication sur l'accélération possible du cycle PSA et le produit $(1-a^3)$. Hg/Hg permet d'estimer la réduction de
15 volume potentielle que l'on peut espérer avec un tel adsorbant hétérogène.

Le même type de particules peut être utilisé dans un procédé TSA pour en améliorer les performances, en particulier en remplacement de la couche d'adsorbant de
20 plus petit diamètre préconisé dans US-A-5,728,198.

On obtient le même effet que celui recherché dans ce document sans réduire le diamètre de l'adsorbant évitant, ainsi les problèmes d'attrition et d'augmentation de pertes de charge décrits dans ce document.

- 25 Dans un autre mode de réalisation, seule la proportion du mélange zéolite-liant est modifiée au cours de la granulation.

La partie centrale riche en liant et pauvre en cristaux actifs est faiblement adsorbante, ce qui
30 globalement conduit à une cinétique plus élevée.

De façon plus générale, on peut obtenir en modifiant, de façon continue ou discontinue, la composition du mélange zéolite-liant entre le coeur et la périphérie des matériaux adsorbants présentant des caractéristiques physiques améliorées.

La couche extérieure peut être, par exemple, de résistance mécanique supérieure à celle de la partie interne permettant ainsi d'améliorer localement les propriétés de ladite particule en ce qui concerne la résistance à l'écrasement et/ou à l'attrition.

Les adsorbants hétérogènes obtenus suivant un quelconque mode de fabrication peuvent présenter d'autres avantages par rapport aux adsorbants classiques habituels.

On a vu précédemment l'intérêt d'un coeur inerte pour améliorer la cinétique d'un adsorbant destiné à un procédé PSA.

Il est connu par ailleurs que l'élévation de température consécutive à l'adsorption d'un constituant puis le refroidissement consécutif à sa désorption nuisent aux performances des unités PSA.

Or, la présence d'un coeur augmentant la capacité calorifique des particules à volume de matière active donné, diminue les fluctuations de température au cours du cycle et peut, de ce fait, améliorer le fonctionnement de l'unité PSA.

Dans un autre mode de réalisation, la nature de l'adsorbant ou celle du liant peut être changée au cours de la fabrication.

La couche extérieure mince de nature différente du coeur peut ainsi arrêter un premier constituant A, permettant au noyau interne ainsi protégé d'avoir des performances améliorées pour l'adsorption d'un deuxième

constituant B, l'effet négatif de A pouvant être dû à de la coadsorption, du blocage de pores, de la modification de structure... (voir figure 3a et 3b).

5 **Exemple de préparation d'adsorbant**

On utilise un granulateur pour billes, constitué d'une assiette tournant sur son axe incliné par rapport à la verticale.

10 Dans un premier temps, on introduit de fines particules d'argile cuites, obtenues par broyage et tamisage de particules plus grosses, d'une taille de l'ordre par exemple de 0.1 mm.

En maintenant l'assiette en rotation, on fait
15 arriver un flux d'argile en poudre ainsi que de l'eau.

L'argile en poudre s'agglomère sur les particules pré-existantes et l'on arrête d'ajouter de l'argile quand la taille moyenne des billes atteint par exemple 0.5 mm.

On peut éventuellement laisser tourner ainsi
20 l'assiette un certain temps pour affiner l'homogénéité du matériau.

Ensuite, on fait arriver un mélange de poudre de zéolite et d'argile dans les proportions, par exemple 80/20, et l'on continue ainsi l'accrétion des particules
25 présentes jusqu'à, par exemple, une taille moyenne de 1.0 mm.

Ensuite, l'assiette peut être maintenue sous rotation pendant un temps suffisant pour affiner l'homogénéité du matériau.

30 Finalement, l'assiette est vidée, la charge éventuellement tamisée, puis cuite vers 600°C.

Le produit obtenu est constitué d'un coeur inerte de liant argileux entouré d'une couche de zéolite liée par le liant.

La taille relative des deux matériaux agglomérés
5 peut être ajustée à une valeur quelconque en jouant sur la taille du précurseur, sur les conditions d'agglomération et sur la proportion des matériaux déposés pendant les deux différentes étapes.

Aussi, il n'est pas nécessaire d'utiliser le même
10 liant pendant les deux étapes, le choix dépendant des caractéristiques souhaitées, densité, résistance mécanique, cinétique, porosité, etc...

Le précurseur de départ peut être une poudre de liant non traitée, ou des particules brut
15 d'agglomération, ou même un tiers matériau.

Le précurseur de départ peut aussi être constitué de particules broyées ou non obtenues par un procédé autre que la formation de billes, par exemple l'extrusion ou le procédé appelé "spray drying" ou l'on fait tomber des
20 particules dans un courant d'air chaud.

On peut aussi introduire une étape intermédiaire de cuisson du coeur inerte avant l'agglomération de la phase active.

La séquence d'ajout des matériaux peut aussi être
25 inversée, conduisant à un coeur actif entouré d'une phase inerte.

Les deux phases peuvent aussi être actives à des degrés divers, ou vis-à-vis de composés différents.

Revendications

1. Procédé de séparation d'un mélange gazeux contenant au moins un composé préférentiellement adsorbable et au moins un composé moins préférentiellement adsorbable, dans lequel on adsorbe ledit composé préférentiellement adsorbable sur des particules d'adsorbant, caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules d'adsorbant a une composition non-homogène dans tout son volume.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules d'adsorbant, de préférence toutes les particules d'adsorbant, comprend une partie centrale ou interne et une partie périphérique ou externe, la composition de ladite partie centrale ou interne étant différente de la composition de ladite partie périphérique ou externe.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la variation de composition entre ladite partie interne ou centrale et ladite partie externe ou périphérique est continue.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la variation de composition entre ladite partie interne ou centrale et ladite partie externe ou périphérique est discontinue.

5. Procédé de séparation d'un mélange gazeux contenant au moins un composé préférentiellement adsorbable et au moins un composé moins préférentiellement adsorbable, dans lequel on adsorbe ledit composé préférentiellement adsorbable sur des particules d'adsorbant hétérogène, au moins une partie desdites particules d'adsorbant hétérogènes étant constituée d'un noyau central formé d'au moins un premier

matériau et d'au moins une couche périphérique adsorbante enrobant au moins une partie dudit noyau central, ladite couche périphérique adsorbante étant de composition différente de celle dudit premier matériau.

5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la taille du noyau central ou de la partie centrale ou interne représente de 5 à 95% de la taille de la particule hétérogène, de préférence 10 à 95%.

10 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les particules ont une forme générale sphérique, ovoïdale ou ellipsoïdale.

 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le noyau central ou la partie
15 centrale ou interne des particules est constitué d'un matériau inerte non adsorbant.

 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le noyau central ou la partie centrale ou interne des particules est poreux ou non-
20 poreux.

 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le noyau central ou la partie centrale ou interne est constitué d'un ou plusieurs métaux, ou d'une ou plusieurs céramiques.

25 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le noyau central ou la partie centrale et la couche périphérique ou la partie externe ou périphérique contiennent au moins un liant, la proportion dudit liant dans le noyau central étant
30 différent de la proportion de liant dans la couche périphérique.

 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le noyau central ou la partie

centrale est constitué d'un matériau adsorbant, de préférence présentant une cinétique d'adsorption supérieure à celle de la couche périphérique ou la partie externe ou périphérique adsorbante.

5 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la couche périphérique ou la partie externe ou périphérique adsorbante contient au moins une zéolite, de préférence la zéolite est échangée par des
10 cations métalliques choisis parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux, de transition divalents et lanthanides trivalents.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que les particules ont une taille comprise entre 0,5 mm et 5 mm, de préférence entre 0,8 à
15 3 mm.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le mélange gazeux est de l'air, le composé moins préférentiellement adsorbable est de l'oxygène et le composé préférentiellement adsorbable est
20 l'azote.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le mélange gazeux est un gaz de synthèse, le composé moins préférentiellement adsorbable est au moins l'hydrogène et/ou le monoxyde de carbone et
25 le composé préférentiellement adsorbable est au moins la vapeur d'eau et/ou le dioxyde de carbone.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le mélange gazeux est de l'air, le composé préférentiellement adsorbable est au moins un
30 composé choisi parmi le CO₂, la vapeur d'eau, les hydrocarbures, les oxydes de soufre et les oxydes d'azote.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le mélange gazeux est un flux d'hydrocarbures, notamment des oléfines, le composé préférentiellement adsorbable est au moins un composé
5 choisi parmi le CO₂, la vapeur d'eau.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les procédés TSA, PSA, PTSA ou VSA.

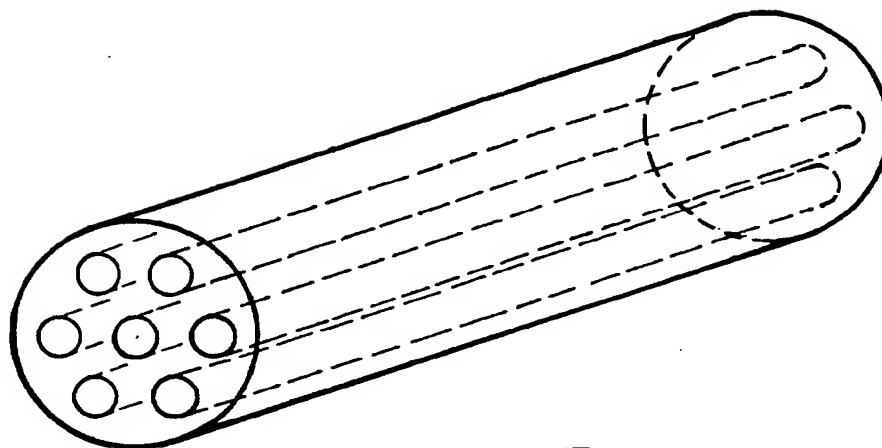
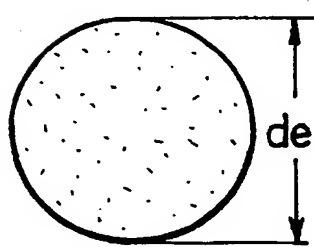
20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les procédés d'épuration par adsorption non regenerable in situ.

21. Procédé de fabrication de particules d'adsorbants hétérogènes, dans lequel on enrobe des noyaux centraux avec une composition de nature différente
15 de celle desdits noyaux centraux.

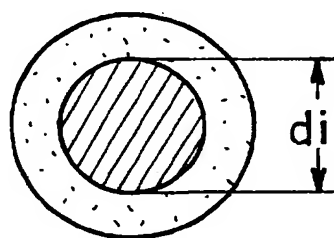
22. Procédé de fabrication selon la revendication 21, caractérisé en ce que le noyau est formé au moins un matériau choisi parmi les céramiques, les métaux, silices, les argiles et les alumines et/ou en ce que la
20 composition formant la couche d'enrobage périphérique contient au moins une zéolite.

23. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisée en ce que la dimension du noyau central est au moins 5% de la
25 dimension de la particule, de préférence au moins 30%.

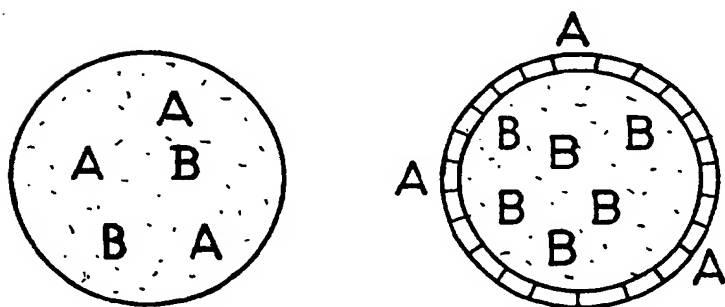
1/1

FIG. 1

2.b



2.a

FIG. 2FIG. 3

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 573710
FR 9907740

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO 95 32049 A (TDA RESEARCH INC) 30 novembre 1995 (1995-11-30) * page 10, ligne 15 - page 11, ligne 5 * * revendication 1 *	1,2,4,5, 7,9,17, 21
X	WO 89 04715 A (GROCHOWSKI HORST) 1 juin 1989 (1989-06-01) * revendications 1,5 *	1,2,5,17
A	US 5 268 337 A (KATZ JOSEPH L ET AL) 7 décembre 1993 (1993-12-07) * revendication 10; figure 6 *	1,2,4-7, 14,21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 05, 30 juin 1995 (1995-06-30) & JP 07 051563 A (TOTTORI CERAMICS:KK), 28 février 1995 (1995-02-28) * abrégé *	1,5,21
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 7)
		B01J B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
22 février 2000		Faria, C
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou antériorité-état technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1200 (F04C12)